

- (54) METHOD FOR PRODUCING KETONE
- (11) JP-A-49-61112
- (43) Publication Date: June 13, 1974
- (19) JP
- (21) Appln. No. 48-65760
- (22) Filing Date: June 11, 1973
- (71) Applicants: STAMICARBON B.V.
- (72) Inventors: *Rudolf Van Herdbelt* (Phonetic translation)

[Claim 1]

A process for preparing a ketone by contacting a mixture of an olefin, steam with a supported catalyst comprising tin oxide and molybdenum oxide, wherein the said catalyst consists of tin oxide, molybdenum oxide and at least one alkali metal compound or alkaline earth compound on a support material, the alkali metal compound and/or the alkaline-earth metal compound being present in a proportion of from 0.01 % to 5 % by weight of alkali or alkaline earth metal based on the catalyst support.



(2000円)

西暦1972年 6月12日
オランダ 国出願ノ優先権主張
出願番号 第7207938号

① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願

昭和48年 6月

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

ケトンの製造法

2. 発明者

住 所 オランダ国グリーン、コーテンストラート・

氏 名 ルドルフ・バン・ハードベルト

3. 特許出願人

住 所 オランダ国ヘールレン、バン・デル・メーゼン・ストラート・2

名 称 スタミカーボン・ビー・ペー

代表者 イー・エフ・ブング

ジエイ・エイ・ジャンセン

国 籍 オランダ国

4. 代理人

郵便番号 100

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目4番1号
丸の内ビルディング 752区氏 名 電話 201-3497, 214-6892
(2835) 弁理士 飯田 治 弱特 許
48.6.1

① 特開昭 49-61112

④ 公開日 昭49.(1974) 6. 13

② 特願昭 48-65760

② 出願日 昭48.(1973) 6. 11

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6564 43

16 B541

6564 43

16 B541.1

6564 43

16 B541.2

7118 43

16 C852

6512 4A

13091

明 細 書

1. 発明の名称

ケトンの製造法

2. 特許請求の範囲

オレフィンと蒸気との混合物を、担体に担持させた酸化錫と酸化モリブデンとより成る触媒に接触させることによつてケトンを生産することに、前記触媒が前記酸化錫及び酸化モリブデンのほかに、担体に対しアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属0.01-5重量%の割合に於いて、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物たる少なくとも1種の金属化合物を含有することを特徴とするケトンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、オレフィンと蒸気との混合物を、担体に担持させた酸化錫と酸化モリブデンとの混合物より成る触媒に接触させることによつてケトン類を生産する方法に関し、特にその方法に使用する触媒に関する。

アセトンとメチルエチルケトンとは、それぞ

れ蒸気とプロピレン及びブチレンとの混合物を、担体に担持させた酸化錫と酸化モリブデンとの混合物より成る触媒に接触させることによつて高収量に於いて得ることができる。その反応は、前記触媒を先ずオレフィンと蒸気との混合物に接触させた後、少量の酸素を含有する気体混合物で処理して触媒の酸素含有量を増加せれば、高過率に於いて行うことができる。然しながらその反応生成物は、初オレフィンに対応する飽和ケトンのほかに、一酸化炭素、二酸化炭素、低級酸類、それら物質の不飽和及び酸化反応生成物によつて形成された不飽和炭化水素類、並びに初オレフィンのオリゴマー類のような副生物類をも含有している。そのうち前記オリゴマー類は、それが触媒上に部分的に沈積しても、反応過程時に触媒の活性を減退させ、その結果反応転化率を低下させるので、特に好ましくない成分である。また製造すべきケトンの沸点に近似する沸点を有する副生物も、反応混合物からの所望生成物の回収を妨害するので好ましく

ない。

この発明の目的は、前記のような煤害副生物の形成を減少し、それによつて、付加金属成分を含有する触媒を使用することにより、転化反応の選択率を向上するにある。

この発明は、オレフィンと蒸気との混合物を担体に担持させた酸化錫と酸化モリブデンとの混合物より成る触媒に接触させてケトンを製造するに当り、前記触媒が前記酸化成分のほかに、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物たる少くとも1種の金属化合物を、担体物質に対しアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属0.01-5重量%の割合で含有することを特徴とするケトンの製造法を提供するものである。

またこの発明は前記ケトン製造法に使用する触媒をも提供するものである。

この発明の触媒を製造するに当り、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、600℃以下の温度に於いて分解又は揮発する、陰イオ

セン、シクロオクテン及びシクロドデセンのようなシクロオレフィン類を転化させて対応飽和ケトン類を形成するにも適用し得る。

以下、比較実験例を含む次の実施例によつてこの発明を具体的に詳述する。

例1

水60g、尿素62.40g、四塩化錫10.50g及び微粉状微孔性二酸化ケイ素19.50g（商品名「KETJEN-SIL-201」の市販品）を150g反応容器へ導入して混合した後、攪拌しつつ加熱した。次いでその混合物をpH値が3.0になるまで煮沸させた後、冷却させた。新しく得た懸濁液を3部の水と共に攪拌し、pH値を3に調整して0.2重量%の硝酸アンモニウムを添加し、静置して沈澱させ、次いでその懸濁液の塩化物含有量が0.3g/g以下に減少するまで傾滴することによつて、数回洗滌した。新しく洗滌した懸濁液にモリブデン酸アンモニウムの中性溶液を添加し、硝酸でpH値を3.0に調整した。この最終懸濁液を部分A及びBに2等分した。

特開 昭49- 61112(2)

ンを有する前記金属の中性塩の溶液の形に於いて添加するのが望ましい。前記中性塩は硝酸塩が望ましい。最終触媒はその生成物を処理することによつて得られ、その処理によつて前記のように溶液を分解又は揮発させて酸化アルカリ金属又は酸化アルカリ土類金属を形成せしめる。

この発明の触媒には任意のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物を存在させても差支えないが、ナトリウム化合物を含有するものが望ましく、但しそれに代る化合物としてカリウム及びカルシウム化合物を使用しても良好な結果が得られる。この発明の触媒に存在させるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属化合物の量は、金属としての含量が担体に対し0.5-2重量%であるように存在させるのが望ましい。

この発明の方法によつて対応飽和ケトン類に転化し得る適当なオレフィンは、プロピレン、ブチレン、ペンテン及び高級オレフィン類である。またこの発明の方法は、例えばシクロヘキ

部分Bには硝酸ナトリウム9.0gの水溶液を添加した。次いで两部分A及びBを同様に乾燥させた後、650℃に於いて1時間に亘つて煅焼処理した。

このようにして得た触媒の組成は次の通りであつた。なお次の触媒A及びBはそれぞれ前記部分A及びBから得たものであることは言うまでもない。

	触媒A	触媒B
SnO ₂	44.5重量%	45.7重量%
MoO ₃	34.2 "	34.7 "
SiO ₂	19.3 "	19.1 "
Na	0	0.45 "

これらの触媒A及びBの高さ6cm、直径2cmの流動層を使用してそれぞれプロピレンをアセトンに転化させた。使用したプロピレン/蒸気容量比は1:2であり、ガスの流速は、反応温度250℃に於いて毎時当り9.1gのプロピレンが反応帯域を通過するような流速とした。所定時点に於いて反応生成物のガスクロマトグラフ

イ—分析を行つて選択率及び効率を測定した。この明細書に於いては、生成物 x に対する選択率率は、生成物 x に転化されたオレフィン分子数を全転化オレフィン分子数で除したものに 100 を乗じた（生成物 x に転化オレフィン分子数 ÷ 全転化オレフィン分子数 × 100）値と定義する。また反応効率率は、飽和ケトンに転化されたオレフィン分子数を、転化反応時及び触媒再生時に使用したオレフィン分子の総数で除したものに 100 を乗じた値と定義する。その結果を次の表 1 に示す。

表 1

触 媒	触 媒 B			
	選択率率 (%)	触 媒		
		アセトン	87.7	
	オレフィン	93.8	95.9	97.0
触 媒 A	触 媒			
	選択率率 (%)	触 媒		
		アセトン	83	
	オレフィン	57.4	95.4	96.9
触 媒	触 媒			
	時間 (分)	触 媒		
		5	14	30
	時間 (分)	5	13	29

例 2

例 1 と同様の方法で、塩化錫 11.4 g、尿素 7.1 g、コロイド二酸化ケイ素（商品名「KET JEN-SOL」の市販品）も 7 g、水 100 g、及びモリブデン酸アンモニウムの形に於ける三酸化モリブデン 5.1 g から開始して一定量の触媒を製造した。この例に於いても懸濁液を部分 C 及び D に 2 等分した。そして部分 C には、ナトリウム 7.6 g に相当する量の硝酸ナトリウム水溶液を添加した。燃焼後にそれら部分 C 及び D から得た触媒 C 及び D の組成は次の通りであつた。

	触 媒 C	触 媒 D
SnO ₂	33.5 重量%	34.4 重量%
MoO ₃	27.3 "	25.2 "
SiO ₂	39.2 "	39.8 "
Na	0	0.65 "

これらの触媒を使用してプロピレンをアセトンに転化させた。反応器には毎時当り、プロピレン 5.5 g と水蒸気 12.4 g とを気体混合物の形で添加し、反応温度は 250℃であつた。そ

の結果を次の表 2 に示す。

触媒	時間	C			D		
		時間	取率	触媒	時間	取率	触媒
		6	22	38	6	22	38
		42	12	12	08	05	04
		04	005	000	00	00	00
		945	980	981	954	982	987
							912

モリブデン 580 g を含有する溶液に懸濁させた。そしてその懸濁液を部分 E 及び F に 2 等分した。

部分 E は、無水状態になるまで蒸発させた後更に真空乾燥炉内で 120℃ に於いて 16 時間に亘つて乾燥させた。斯くして得た生成物を空气中で 650℃ に於いて 1 時間煅焼した。その煅焼物を粉碎した後、篩分して粉末度 20-150 μ の粉末を得た。

部分 F にはナトリウム 5 g に相当する量の水 100 ml と硝酸ナトリウムとの溶液を添加した後、部分 E と同様に処理した。

斯くして得た触媒 E 及び F の組成は次の通りであつた。

	触媒 E	触媒 F
SnO_2	44.6 重量%	44.4 重量%
MoO_3	22.1 "	22.2 "
SiO_2	26.3 "	26.1 "
Na	0	

これらの触媒 E 及び F を使用して、トランス

例 3

特開 昭 49- 61112 (4)

微粉状微孔性シリカ（商品名 [KBTJEN-SIL-201] の市販品）300 g と水 16 g とより成る懸濁液を、底からそれぞれ 10 cm 及び 20 cm 離して軸に取付けた直径 8 cm の 2 個の 6 枚羽根開放タービン型攪拌機より成る攪拌装置と、それら板とを備えた直径 30 cm、容量 30 g の反応器へ添加した。懸濁液の pH を硝酸で 3 に調整した。

前記下側攪拌機に隣接して配置した毛管から毎時当り 1 リットルの割合で、四塩化錫 1600 g と水 10 リットルとの水溶液を供給した。また上側攪拌機に隣接する毛管からは 8 当アンモニア溶液を供給した。アンモニアの供給率は、常に懸濁液の pH を 3 ± 0.1 に保つように、pH 計によつて制御される弁によつて調整した。水での洗滌及び塩化物が不在になるまでの傾滴後に、懸濁液を遠心分離して生成物 6024 g を得た。次いでこの生成物を、水 10 リットル中、モリブデン酸アンモニウムに於ける三酸化

ブタンをメチルエチルケトンに転化させた。ブタン 2 部当り水蒸気 5 部より成る気体混合物を毎時当り 17.5 g の割合で供給した。反応温度は 250℃ であつた。その結果を次の表 3 に示す。

以上の結果は、この発明の新規な触媒を使用することによつて、妨害副生物が減少し、その結果選択率が向上すると共に効率が增加することを示す。而もその触媒は、分子酸素含有気体の存在のもとでオレフィン類を対応ケトン類に転化するように行うような反応に使用し得る。

特許出願人代理人 飯 田 治 躬

特許出願人代理人 飯 田 幸 三

3
表

F	触媒	時間	効率 (%)		
			オレフィン	ケトン	副生物
E	触媒	時間	オレフィン	ケトン	副生物
			オレフィン	ケトン	副生物
			オレフィン	ケトン	副生物
			オレフィン	ケトン	副生物
E	触媒	時間	オレフィン	ケトン	副生物
			オレフィン	ケトン	副生物
			オレフィン	ケトン	副生物
			オレフィン	ケトン	副生物

5. 添附書類の目録

- | | | |
|------------|-----|------|
| (1) 委任状 | 1 通 | |
| (2) 明細書 | 1 通 | |
| (3) 図面 | 1 通 | 1行削除 |
| (3) 優先権証明書 | 1 通 | 1字訂正 |

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住 所 オランダ国ヘルレン、クロースター
コールホフ・50

氏 名 テオドラス・ジェラルダス・マリア・
バウテン

/字訂正

(2) 特許出願人

(3) 代理人

郵便番号 100

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目4番1号
丸の内ビルディング 752区
電話 201-3497、214-6892

氏 名 (5597) 弁理士 飯 田 幸 三